



①⑨ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 40 654 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 11 D 3/395
D 06 L 3/02
// C 11 D 3/39, 10/00,
B 01 J 2/16

⑳ Aktenzeichen: P 40 40 654.7
㉔ Anmeldetag: 19. 12. 90
㉔③ Offenlegungstag: 25. 6. 92

DE 40 40 654 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Beaujean, Hans-Josef, Dr., 4010 Hilden, DE; Artiga
Gonzalez, Rene-Andres, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

⑤④ Granulat mit umhülltem Bleichaktivator

⑤⑦ Bleichaktivatorhaltige Granulate können insbesondere in nicht-wässrigen Flüssigwaschmitteln eingesetzt werden, wenn sie mit einem Überzugsmittel vollständig umhüllt sind, wobei das Überzugsmittel gegenüber dem Bleichaktivator chemisch inert ist und sich in flüssigen nichtionischen Tensiden, die üblicherweise in nicht-wässrigen Flüssigwaschmitteln enthalten sind, nur in vernachlässigbar kleinen Mengen löst. Das Granulat besteht mindestens zu 80 Gew.-% aus Teilchen, deren Durchmesser zwischen 0,1 und 0,4 mm liegt.

DE 40 40 654 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Granulat, das einen umhüllten Bleichaktivator enthält, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die außer einem Bleichmittel auch das Granulat mit dem umhüllten Bleichaktivator enthalten.

Flüssigwaschmittel weisen gegenüber pulver- oder pastenförmigen Anbietungsformen zahlreiche Vorteile, wie bessere Handhabbarkeit, Dosierbarkeit und gesteigerte Leistung gegenüber fettartigen Anschmutzungen auf. Nichtwäßrige Flüssigwaschmittel besitzen dabei gegenüber wäßrigen Flüssigwaschmitteln den Vorteil, daß sie Bleichmittel in suspensierter Form enthalten können. Deutliche Leistungsvorteile bei niedrigen Temperaturen zwischen 15 und 60°C bieten derartige Systeme jedoch nur in Gegenwart eines Bleichaktivators. Beispiele für nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit Bleichmittel und Bleichaktivator sind in den deutschen Patentanmeldungen 38 20 631, 37 28 047, 35 11 517 sowie in den europäischen Patentanmeldungen 3 39 999, 3 39 995 und 2 66 199 offenbart.

Der Bleichaktivator unterliegt jedoch in Gegenwart von Wasser und Alkohol dem hydrolytischen und alkoholischen Abbau. Dieses Problem war bereits, wenn auch in geringerem Umfang, von den bleichmittel- und aktivatorhaltigen festen Waschmitteln her bekannt. Hier wurde die Haltbarkeit insbesondere des fertigen Pulvers dadurch erhöht, daß der Aktivator mit einem Hüllmaterial überzogen war. Dieser Schutz verhinderte die Reaktion des Bleichaktivators sowohl mit der Wasserstoffperoxid-absplattendenden Verbindung als auch mit den wäßrigen und alkalischen Komponenten des Waschmittels, beispielsweise Alkalicarbonat oder Alkalisilikat.

So beschreibt die deutsche Patentanmeldung 11 62 967 einen mit einem festen Stoff überzogenen N-haltigen Bleichaktivator, der wenigstens zwei an demselben Stickstoffatom hängende Acylgruppen oder Gemische solcher Verbindungen enthält und der in festen Waschmitteln eingesetzt wird. Als Aktivatoren werden unter anderem Tetraacetylalkylendiamine und Tetraacetylarylendiamine und insbesondere Tetraacetylenylendiamin genannt. Zu den festen Überzugsmitteln zählen Stoffe wie Stearinsäure, Polyethylenglykole und darüber hinaus Kondensationsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid. Insbesondere kommen jedoch Verbindungen, wie Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose (CMC), Cetylalkohol und Fettsäurealkanolamide in Betracht. Es wird empfohlen, den Aktivator vor dem Überziehen zu granulieren. Das Überziehen wird in für diesen Zweck geeigneten Vorrichtungen durchgeführt. Dabei wird das feste Überzugsmaterial, das in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, in feinverteilter Form auf den Aktivator aufgesprüht, woraufhin das überzogene Material getrocknet wird. Die Menge des eingesetzten Überzugsmaterials beträgt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Bleichaktivator. Über die Teilchengröße des umhüllten Aktivators wird keine Aussage gemacht.

Aus der deutschen Patentanmeldung 20 48 331 ist ebenfalls ein umhüllter Bleichaktivator bekannt, der in festen, pulverförmigen bis körnigen Mitteln eingesetzt wird. Die als feste Partikel vorliegenden, üblichen Bleichaktivatoren sind mit einer Hülle aus wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, gegenüber dem Aktivator inerten Substanzen umgeben, wobei die Aktivatoren 5 bis 50 Gew.-% und das Hüllmaterial 50 bis 95 Gew.-% der Aktivatorkomponente ausmachen. Der Bleichaktivator, dessen Korngröße im allgemeinen zwischen 0,005 bis 1 mm liegt, und vorzugsweise 0,01 bis 0,8 mm und insbesondere bis 0,2 mm beträgt, wird in beliebiger Reihenfolge mit wäßrigen Flüssigkeiten benetzt bzw. besprüht und anschließend mit den festen Hüllsubstanzen vermischt, agglomeriert oder granuliert. Als wäßrige Flüssigkeiten kommen reines Wasser, Lösungen oder Dispersionen von Cellulose-, Eiweiß- und Stärkederivaten, wie CMC, MC, Gelatine, Dextrine und Casein, aber auch Polyvinylalkohol oder Polyethylenglykol in Betracht. Als feste Hüllsubstanzen eignen sich anorganische Salze, vorzugsweise solche, die Kristallwasser binden können, wie Phosphate, Carbonate, Sulfate, Alkalisilikate, aber auch mikrokristalline Kieselsäure, Magnesium-, Zinn-, Titan-Salze und -Dioxide, sowie Polymere, wie Polyethylen- oder Polypropylen-Pulver. Der umhüllte Bleichaktivator liegt in pulvriger bis körniger Beschaffenheit mit einer Partikelgröße von 0,3 bis 3 mm vor. Diese Aktivatorkomponenten enthalten den Bleichaktivator jedoch nur bis zu maximal 50 Gew.-%, sie können also nur dort eingesetzt werden, wo der hohe Anteil an Hüllmaterialien nicht stört.

Die deutsche Patentanmeldung 22 20 296 offenbart ein Granulat mit umhülltem Bleichaktivator, wobei das Überzugsmittel gegenüber dem Aktivator chemisch inert ist und das Granulat mindestens zu 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens zu 60 Gew.-%, aus dem Bleichaktivator besteht. Die praktische Obergrenze für den Gehalt des Aktivators in dem Granulat beträgt jedoch 80 Gew.-%. Das Granulat besitzt eine Teilchengröße von 0,3 bis 3 mm. Dabei soll die Teilchengröße des eingesetzten Aktivators so klein wie möglich sein und maximal 0,15 mm betragen. Der Aktivator wird zunächst mit einem Trägerstoff vermischt und dann zusammen mit diesem Trägerstoff mit einer äußeren, zusammenhängenden Schutzschicht überzogen. Als Trägerstoff sind Paraffine, Fettsäuren und Fettsäureester mit mindestens 8 C-Atomen sowie Dispersionshilfsmittel für Paraffin, wie Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate, geeignet. Als Überzugsmittel werden überwiegend polymere Alkohole und (co)polymere Carboxylate sowie (Poly-)Saccharide eingesetzt. Der Trägerstoff und die Schutzschicht können auch aus demselben Material bestehen, so daß das an und für sich zweistufige Herstellungsverfahren auch einstufig ablaufen kann.

Aus der deutschen Patentanmeldung 23 38 412 sind umhüllte Bleichaktivatoren aus 10 bis 70 Gew.-% eines üblichen Bleichmittelaktivators und 30 bis 90 Gew.-% eines Gemisches aus C₁₂-, C₂₄-Fettsäuren und C₁₂-, C₂₀-Fettalkoholen mit 0 bis 5 Ethylenoxidgruppen (EO) im Verhältnis 10 : 1 bis 2 : 1 bekannt. Mindestens 70 Gew.-% der Teilchen besitzen eine Größe zwischen 0,1 und 1 mm, während 3,5 bis 25 Gew.-% eine Teilchengröße zwischen 1,0 und 1,6 mm aufweisen. Die Summe aus Feinanteilen zwischen 0,01 und 0,1 mm und Grobanteilen oberhalb 2,5 mm beträgt maximal 30 Gew.-%.

Die deutsche Patentanmeldung 26 51 254 offenbart umhüllte Bleichaktivatoren, die durch Versprühen eines Agglomerierungsmittels oder eines Granulierungsmittels auf den Bleichaktivator erhalten werden. Dabei wer-

den Methoden angewendet, die dem Fachmann bekannt sind, beispielsweise Rieselfilmaufsprühen, Wirbelschichtaufsprühen oder Trommelagglomerationstechnik. Agglomerierte Bleichaktivatoren besitzen eine bevorzugte Teilchengröße von 0,8 bis 1,8 mm, während granulare Bleichaktivatoren eine Teilchengröße von 0,5 bis 1,8 mm und vorzugsweise von 1,0 bis 1,6 mm aufweisen. Die Patentanmeldung lehrt, daß der angegebene untere Wert des Teilchendurchmessers insofern als kritischer Faktor anzusehen ist, als eine granulare, kristalline Aktivatorkomponente mit einer durchschnittlichen Teilchengrößenverteilung von weniger als 0,5 mm zu einer merklich verminderten Lagerstabilität neigt.

Die deutsche Patentanmeldung 30 11 998 beschreibt lagerstabile Bleichaktivatoren, die durch zunächst trockenes Vermischen des Aktivators mit einem pulverförmigen Granulierhilfsmittel, Befeuchtung des trockenen Gemisches mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung des Granulierhilfsmittels und anschließender Granulierung hergestellt werden. Durch die homogenisierende Granulation ist ein Teil des Granulierhilfsmittels auf der Oberfläche des Aktivators verteilt und ein Teil im Kern des Granulats enthalten. Die erhaltenen Bleichaktivatoren besitzen zu 65 bis 75 Gew.-% eine Teilchengröße von 0,5 bis 1,5 mm. Feinere und gröbere Anteile werden abgesiebt.

Die bekannten umhüllten Bleichaktivatoren besitzen somit entweder einen niedrigen Wirkstoffgehalt, der unbefriedigend ist, und/oder sie enthalten Teilchen, deren Größe in einem breiten Bereich liegen kann. Dabei sind größere Teilchen mit einem Durchmesser um 1 mm und darüber bevorzugt, während Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 0,5 mm bisher wegen ihrer verminderten Lagerstabilität in größeren Mengen unerwünscht waren. Feststoffe, deren Korngrößenverteilung weite Bereiche umfaßt und die einen hohen Anteil an größeren Körnern mit Durchmessern von 1 mm und darüber enthalten, sind jedoch nicht dazu geeignet, in Flüssigwaschmitteln eingesetzt zu werden, da die Dispergierbarkeit der Teilchen mit steigender Größe abnimmt und diese zur Sedimentation neigen.

Es bestand ein Bedarf an Bleichaktivatoren in einer Anbietungsform, welche die obengenannten Nachteile nicht aufweist und die in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in nicht-wäßrigen Flüssigwaschmitteln eingesetzt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Granulat mit umhülltem Bleichaktivator, wobei das Granulat mit einem Überzugsmittel, welches gegenüber dem Bleichaktivator chemisch inert ist, vollständig umhüllt ist. Das Granulat besteht mindestens zu 80 Gew.-% aus Teilchen, deren Durchmesser zwischen 0,1 und 0,4 mm liegt. Maximal 15 Gew.-% des Granulates bestehen aus Teilchen, die einen Durchmesser oberhalb 0,4 mm aufweisen, und maximal 5 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 0,1 mm.

Als Bleichaktivatoren eignen sich die bekannten M- und O-acylierten Verbindungen, insbesondere N-acylierten Amine, Diamine, Amide und Glykolorile. Es sind dies z. B. Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetylmethylendiamin (TAED), Diacetylanilin, Diacetyl-p-toluidin, 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin, Tetraacetylglykoloril, Tetrapropionylglykoloril, 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin und 1,4-Diacetyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin. Weitere geeignete Bleichaktivatoren sind Triazin-Derivate, insbesondere 1,3,5-Tris(dimethylaminopropyl)perhydro-1,3,5-triazin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT). Ein bevorzugter Bleichaktivator ist Tetraacetylmethylendiamin, das als Granulat oder als Pulver eingesetzt werden kann. Mit besonderem Vorteil wird ein Tetraacetylmethylendiamin-Granulat eingesetzt, dessen Teilchengröße mindestens zu 90 Gew.-% und insbesondere mindestens zu 95 Gew.-% zwischen 0,1 und 0,8 mm liegt.

Die festen Überzugsmittel erweisen sich gegenüber dem Bleichaktivator als chemisch inert, d. h. die Abbaurate für die erfindungsgemäßen, den Bleichaktivator enthaltenden Granulate, die 4 Monate gelagert wurden, beträgt weniger als 1 Gew.-%. Weiterhin müssen die festen Überzugsmittel in Wasser bzw. wäßrigen Lösungen schnell löslich sein, sollen sich aber in flüssigen nichtionischen Tensiden, die üblicherweise in nicht-wäßrigen Flüssigwaschmitteln enthalten sind, beispielsweise ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid (EO), nur in vernachlässigbar kleinen Mengen lösen. Vorzugsweise beträgt die Löslichkeit der festen Überzugsmittel bei 25°C weniger als 5 g Überzugsmittel auf 1000 g C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO und insbesondere weniger als 2 g Überzugsmittel auf 1000 g C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO. Steigt die Löslichkeit über diese Werte an, so wirkt sich dies zwar nicht negativ auf die Stabilität der Granulate an sich aus, jedoch ist dann nicht mehr gewährleistet, daß das Überzugsmittel nicht bereits beim Einsatz in nichtwäßrigen Flüssigwaschmitteln üblicher Zusammensetzung wenigstens teilweise gelöst wird. Dadurch entstünden Granulate, die nicht mehr vollständig umhüllt wären.

Als feste Überzugsmittel im Sinne dieser Erfindung eignen sich insbesondere wasserlösliche polymere Verbindungen, wie Stärke beziehungsweise Stärke- oder Cellulose-Derivate, feste polymere Alkohole, beispielsweise Polyvinylalkohol und Polyethylenglykole, homo- und copolymere Carboxylate, sowie Aniontenside.

Zu den wasserlöslichen Stärke- bzw. Cellulose-Derivaten zählen insbesondere Stärkeether und Celluloseether. Beispiele für Celluloseether sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose (als Natriumsalz). Als Stärke kommt beispielsweise depolymerisierte Stärke in Betracht. Geeignete Stärkeether sind beispielsweise Carboxymethylstärke, Hydroxyethylstärke und Methylstärke. Als besonders geeignet haben sich Natriumcarboxymethylcellulose und Stärke erwiesen. Mit besonderem Vorteil wird auch Gelatine als Überzugsmittel eingesetzt.

Weitere geeignete Überzugsmittel sind feste Polyethylenglykole, die beispielsweise eine relative Molekülmasse (M_r) zwischen 10 000 und 20 000 besitzen. Ebenso brauchbar sind Polyvinylalkohol sowie homo- und copolymere Carboxylate, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 Gew.-% bis 10 Gew.-% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse dieser Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Weiterhin geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit

Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Überzugsmittel sind sogenannte Wirts-Moleküle beziehungsweise Käfig-Verbindungen, die Moleküle wie die angegebenen Bleichaktivatoren in ihrem Inneren einzuschließen vermögen. Eine bevorzugte Käfigverbindung ist Cyclodextrin. Mit besonderem Vorteil werden TAED und Cyclodextrin in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt.

Ebenso ist es auch möglich, als feste Überzugsmittel Aniontenside, insbesondere C₉ – C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂ – C₁₈-Fettalkoholsulfate sowie C₁₂ – C₁₈-Fettsäureseifen und Mischungen aus diesen einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Granulate besitzen einen Gehalt an Bleichaktivator von vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% und insbesondere zwischen 75 und 92 Gew.-%. Das feste Überzugsmittel ist vorzugsweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 8 bis 20 Gew.-%, und mit besonderem Vorteil von 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Bleichaktivator und Überzugsmittel, in den Granulaten enthalten.

Herstellungsbedingt können die Granulate geringe Mengen an freiem, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenem Wasser enthalten. Dabei sind Mengen bis zu 5 Gew.-% tolerierbar. Vorzugsweise enthalten die Granulate jedoch 0 bis 3 Gew.-% Wasser.

Zur Beschleunigung des Lösungsprozesses bei der späteren Anwendung in einem wäßrigen Bleichbad können noch geringe Mengen an bekannten, pulverförmigen, in der Tablettenindustrie gebräuchlichen Sprengmitteln zugesetzt werden, sofern die gegebenenfalls eingesetzten Cellulose- und Stärkeether nicht bereits von sich aus eine ausreichende Sprengwirkung entfalten. Brauchbare Sprengmittel sind zum Beispiel teilweise abgebaute Stärke, Polyvinylpyrrolidon, Formaldehydcasein und quellfähige Magnesiumalumosilikate (Veegum). Der Anteil an derartigen Sprengmitteln kann 0,5 – 2 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemäße Granulat, betragen.

Bevorzugte Granulate bestehen aus Teilchen, von denen mindestens 85 Gew.-% einen Durchmesser von 0,1 bis 0,4 mm besitzen (Siebanalyse). Der Feinanteil mit einem Durchmesser kleiner als 0,1 mm beträgt vorzugsweise maximal 3 Gew.-%, während der Gehalt an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 0,4 mm bis 0,8 mm maximal 12 Gew.-% betragen soll. Mit besonderem Vorteil werden Granulate eingesetzt, die keine Teilchen enthalten, deren Durchmesser 1 mm und darüber beträgt.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen einen umhüllten Bleichaktivator enthaltenden Granulate mit der angegebenen Teilchengrößen-Verteilung, die gegenüber dem Stand der Technik zu deutlich kleineren Werten hin verschoben ist, eine erstaunlich hohe Lagerstabilität. So beträgt die Abbaurate für wasserfreie Granulate, die 4 Monate oder sogar bis zu 7 Monaten gelagert wurden, weniger als 1 Gew.-%. Ebenso wird die Abbaurate des Bleichaktivators beim Einsatz der erfindungsgemäßen Granulate in nicht-wäßrigen Mitteln, insbesondere in nicht-wäßrigen Flüssigwaschmitteln, im Vergleich mit nicht-umhüllten Bleichaktivatoren um 25 bis 60 Gew.-% gesenkt. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Teilchengrößen-Verteilung liegt vor allem in der besseren Dispergierbarkeit der den Bleichaktivator enthaltenden Granulate in nichtwäßrigen Mitteln, woraus eine erhöhte Sedimentationsstabilität dieser Mittel resultiert.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen, den umhüllten Bleichaktivator enthaltenden Granulates, wobei das feste Überzugsmaterial, das in Wasser gelöst ist, in fein verteilter Form auf den Bleichaktivator versprüht wird, woraufhin das überzogene Granulat getrocknet wird. Das Überziehen kann in allen für diesen Zweck geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, beispielsweise in Pflugschmischern und Mischern mit partieller oder vollständiger Verwirbelung, durchgeführt werden. Vorzugsweise werden die Granulate in einer Wirbelschicht, in dem der Bleichaktivator, der als Pulver oder als Granulat eingesetzt wird, mit wäßrigen Lösungen, vorzugsweise 6 bis 35 Gew.-%igen und insbesondere 8 bis 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösungen des Überzugsmittels besprüht und gleichzeitig durch eingetragene Warmluft bei Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 80°C und insbesondere 60 bis 75°C getrocknet wird. Die Sprühdichten liegen vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 30 und insbesondere von 7 bis 25 g/min. Die Umhüllung in einer Wirbelschicht birgt weiterhin den Vorteil, daß in Abhängigkeit von der Sprühdichte Granulate erhalten werden, in denen die Hülle – abgesehen von geringen Schwankungen – eine einheitliche Stärke aufweisen.

Anschließend werden die getrockneten Granulate einer Siebanalyse unterzogen. Während die Feinanteile (Teilchengröße kleiner 0,1 mm) vorzugsweise direkt recycliciert werden, können gegebenenfalls vorhandene Grobanteile (Teilchengröße oberhalb 0,8 mm) zunächst zerkleinert und anschließend rückgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein Wasch- und Reinigungsmittel, das die erfindungsgemäßen Granulate mit umhülltem Bleichaktivator enthält. Die Wasch- und Reinigungsmittel können eine feste, pastöse oder flüssige Konsistenz aufweisen. Sie sollen jedoch im wesentlichen nicht-wäßrig sein. Im Rahmen dieser Erfindung bedeutet "im wesentlichen nicht-wäßrig", daß der Gehalt der Mittel an freiem, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenem Wasser vorzugsweise 3 Gew.-% nicht übersteigt und insbesondere im Bereich von etwa 0 bis 2 Gew.-% liegt. Die Mittel können zusätzlich zu den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden anorganischen Per-Verbindungen, beispielsweise Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperoxycarbonat, und organischen Per-Verbindungen, beispielsweise Citrat-Perhydrat, Perbenzoat, Peroxophthalat oder Diperoxydodecandisäure, alle weiteren, üblichen Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten. Dazu zählen in erster Linie Tenside, Buildersubstanzen, Polymere, alkalische Salze wie Natriumcarbonat und Natriumsilikat, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe, Neutralsalze sowie organische Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel 32 bis 40 Gew.-% Aniontenside, 22 bis 27 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole, 10 bis 15 Gew.-% Perborat-Monohydrat, Granulat, das 2 bis 5 Gew.-% Aktivsubstanz TAED enthält, 5 bis 12 Gew.-% alkoholische Lösungsmittel sowie Alkalimetallsalze wie Natriumcarbonat und/oder Natriumsilikat.

In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten nichtwäßrige Flüssigwaschmittel 40 bis 60 Gew.-% nichtionische Tenside, 10 bis 20 Gew.-% anionische Tenside aus der Gruppe der Sulfonate und

Sulfate, 10 bis 18 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, 2,5 bis 6 Gew.-% Bleichaktivator enthaltendes Granulat sowie 5 bis 15 Gew.-% alkoholische Lösungsmittel, beispielsweise Ethanol, Isopropanol, Butanol, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Triacetin (Glycerintriacetat) und flüssige Polyethylenglykole.

Die nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittel waren mindestens 3 Monate lang sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 40°C lagerstabil. Bei schon länger gelagerten Ansätzen wurde auch nach 4 Monaten und sogar nach 7 Monaten kein Absetzen beobachtet.

Beispiele

Die Beispiele beschreiben die Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate mit umhülltem Bleichaktivator.

Nach der Beschickung eines Mischers mit vollständiger Verwirbelung vom Typ Aeromatic/Glatt mit TAED-Granulat, das die in Tabelle 2 angegebene Teilchengrößenverteilung besaß, wurde mittels einer pneumatischen Sprühhvorrichtung, die oberhalb des von Luft durchströmten Bodens mittig angeordnet ist, so daß ein vertikaler Sprühkegel entsteht, eine wäßrige Lösung des Überzugsmittels aufgesprüht. Die Beladung von TAED mit dem Überzugsmittel betrug jeweils 10 Gew.-% Überzugsmittel, bezogen auf die Summe aus TAED und Überzugsmittel. Alle weiteren Verfahrensparameter wie Konzentration der wäßrigen Lösung des Überzugsmittels, Sprühdhate und Temperatur können den Beispielen der Tabelle 1 entnommen werden. Eine Nachtrocknung der Granulate war nicht erforderlich. Der Gehalt an freiem Wasser im fertigen Granulat betrug weniger als 3 Gew.-%.

Der Tabelle 2 ist die Korngrößen-Verteilung eines mit granularem Carboxymethylcellulose-natriumsalz (CMC) gecoatetem Granulat zu entnehmen. Für alle anderen gemäß Tabelle 1 hergestellten Granulate wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten: Der Anteil der einzelnen Fraktionen zwischen 0,1 und 0,8 mm schwankte lediglich um ± 10 Gew.-%, bezogen auf die in Tabelle 2 jeweils angegebenen Werte. Dabei betrug der Anteil an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 0,1 mm weniger als 2,5 Gew.-% und der Anteil an Teilchen mit einem Durchmesser von 1 mm und darüber 0 Gew.-%.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Überzugsmittel	wäßrige Lösung in %	Sprühdhate in g/min	Temperatur in °C
1	Polyethylenglykol, M _r 12 000	30	7	60
2	Natriumdodecylbenzolsulfonat (90%ig)	20	7	75
3	Polyvinylalkohol	8	8	70
4	Copolymerisat aus den Natriumsalzen der Acrylsäure und Maleinsäure, Sokalan CP 5® (Verkaufsprodukt der BASF)	30	10	70
5	Gelatine	10	10	68
6	Stärke	8	25	71
7	CMC (98%ig)	10	8	70
8	Methylcellulose-Pulver (91,5%ig, Trübungszahl 35)	10	8	70

Tabelle 2

Teilchengröße-Verteilung für Beispiel 7

Siebgröße (mm)	Fraktion (%) TAED-Rohstoff (vor Coating)	Granulat (nach Coating)
1,0	2,0	0,0
0,8	18,1	0,1
0,5	59,1	9,9
0,4	12,1	18,0
0,2	6,8	52,1
0,1	1,6	18,3
< 0,1	0,3	1,6

Patentansprüche

1. Granulat mit umhülltem Bleichaktivator, wobei das Granulat mit einem Überzugsmittel, welches gegenüber dem Bleichaktivator chemisch inert ist, vollständig umhüllt ist und mindestens zu 80 Gew.-% aus Teilchen, deren Durchmesser zwischen 0,1 und 0,4 mm liegt, maximal zu 15 Gew.-% aus Teilchen, deren

Durchmesser oberhalb von 0,4 mm liegt, und maximal zu 5 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 0,1 mm besteht.

2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator Tetraacetylenhendi-amin ist.

3. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Überzugsmittel bei 25°C eine Löslichkeit von weniger als 5 g Überzugsmittel auf 1000 g C₁₂–C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO aufweist.

4. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an dem Bleichaktivator 75 bis 92 Gew.-% und der Gehalt an festem Überzugsmittel 8 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Bleichaktivator und Überzugsmittel, beträgt.

5. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Teilchen besteht, von denen mindestens 85 Gew.-% einen Durchmesser von 0,1 bis 0,4 mm, maximal 3 Gew.-% einen Durchmesser kleiner als 0,1 mm und maximal 12 Gew.-% einen Durchmesser von oberhalb 0,4 mm bis 0,8 mm besitzen, wobei das Granulat keine Teilchen enthält, deren Durchmesser 1 mm und darüber beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung eines Granulats mit umhülltem Bleichaktivator, wobei das Granulat mit einem Überzugsmittel, welches gegenüber dem Bleichaktivator chemisch inert ist, vollständig umhüllt ist und das Granulat mindestens zu 80 Gew.-% aus Teilchen, deren Durchmesser zwischen 0,1 und 0,4 mm liegt, maximal zu 15 Gew.-% aus Teilchen, deren Durchmesser oberhalb von 0,4 mm liegt, und maximal zu 5 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 0,1 mm besteht, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator, der als Pulver oder als Granulat eingesetzt wird, mit 6 bis 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösungen des Überzugsmittels in einer Wirbelschicht besprüht und gleichzeitig durch Eintragung von Warmluft bei Temperaturen von 50 bis 80°C getrocknet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühdichten zwischen 5 und 30 g/min betragen.

8. Verwendung eines Granulats mit umhülltem Bleichaktivator, wobei das Granulat mit einem Überzugsmittel, welches gegenüber dem Bleichaktivator chemisch inert ist, vollständig umhüllt ist und mindestens zu 80 Gew.-% aus Teilchen, deren Durchmesser zwischen 0,1 und 0,4 mm liegt, maximal zu 15 Gew.-% aus Teilchen, deren Durchmesser oberhalb von 0,4 mm liegt, und maximal zu 5 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 0,1 mm besteht, in festen, pastösen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in nicht-wäßrigen Flüssigwaschmitteln.